

DOCKET NO.: 273242US0PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Juergen DETERING , et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/14878

INTERNATIONAL FILING DATE: December 24, 2003

FOR: PARTIALLY ESTERIFIED COPOLYMERS OF MONOETHYLENICALLY UNSATURATED DICARBOXYLIC ANHYDRIDES, VINYLAROMATIC COMPOUNDS AND FURTHER MONOETHYLENICALLY UNSATURATED MONOMERS CONTAINING HETEROATOMS

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119  
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

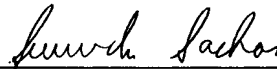
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	103 01 009.2	13 January 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/14878. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number  
**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

**BEST AVAILABLE COPY**

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
67056 Ludwigshafen  
Germany

Date of mailing (day/month/year) 03 March 2004 (03.03.2004)	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
Applicant's or agent's file reference 0000054224	
International application No. PCT/EP2003/014878	
International publication date (day/month/year) Not yet published	
	International filing date (day/month/year) 24 December 2003 (24.12.2003)
	Priority date (day/month/year) 13 January 2003 (13.01.2003)
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al	

- By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- (If applicable) The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a **priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau** under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, **the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c)** which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- (If applicable) An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a **priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b)** (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
13 Janu 2003 (13.01.2003)	103 01 009.2	DE	20 Febr 2004 (20.02.2004)

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 338-7080

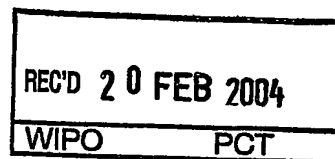
Authorized officer

Evelyne DURAND

Telephone No. (41-22) 338 8236

10/541,66,3

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 103 01 009.2

**Anmeldetag:** 13. Januar 2003

**Anmelder/Inhaber:** BASF AG, Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Partiiell veresterte Copolymere von monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden, vinylaromatischen Verbindungen und weitere Heteroatome enthaltenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren

**IPC:** C 08 F, C 11 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 7. November 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

BEST AVAILABLE COPY

Schmidt C.

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

A 9161  
02/00  
EDV-L

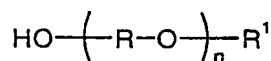
## Patentansprüche

1. Copolymere, erhältlich durch radikalische Polymerisation von

- (A) mindestens einem monoethylenisch ungesättigten C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäureanhydrid,
- 5 (B) mindestens einer vinylaromatischen Verbindung aus der Gruppe Styrol und substituierte Styrole und
- (C) mindestens einem monoethylenisch ungesättigten Monomeren, das mindestens ein Heteroatom enthält und von (A) verschieden ist,

und partielle Veresterung der erhaltenen Copolymere mit

10 (D) Alkoholalkoxylaten der Formel I



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylreste, die für n > 1 gleich oder verschieden sein können;

R<sup>1</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl;

15 n 1 bis 200,

sowie gewünschtenfalls Hydrolyse der noch in den Copolymeren enthaltenen Anhydridgruppen zu Carboxylgruppen.

2. Copolymere nach Anspruch 1, bei denen die Molverhältnisse von (B) zu (A) und von (C) zu (A) jeweils im Bereich von 0,1 : 1 bis 10 : 1 liegen und das Molverhältnis von [(B) + (C)] zu (A) 20 : 1 bis 1 : 2 beträgt.
3. Copolymere nach Anspruch 1 oder 2, bei denen 5 bis 80% der enthaltenen Carboxylgruppen verestert sind.
4. Copolymere nach den Ansprüchen 1 bis 3, bei denen die noch enthaltenen Anhydridgruppen zu Carboxylgruppen hydrolysiert sind.
- 25 5. Copolymere nach den Ansprüchen 1 bis 4, die als Monomer (A) Maleinsäureanhydrid enthalten.
6. Copolymere nach den Ansprüchen 1 bis 5, die als Monomer (B) Styrol enthalten.

7. Copolymere nach den Ansprüchen 1 bis 6, die als Monomer (C) (Meth)Acrylsäure, (Meth)Acrylsäureester oder -amide, Vinylalkylether, N-Vinylformamid, N-Vinylpyrrolidon, 1-Vinylimidazol oder 4-Vinylpyridin enthalten.
  8. Verwendung von Copolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 als Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln.
  9. Verwendung von Copolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 als vergrauungsinhibierender Zusatz in Waschmitteln.
  10. Verwendung von Copolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 als waschkraftverstärkender Zusatz in Waschmitteln.
  11. Waschmittelformulierungen, die Copolymere gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 als Zusatz enthalten.
  12. Feste Waschmittelformulierungen, enthaltend
    - (a) 0,05 bis 20 Gew.-% mindestens eines Copolymers gemäß den Ansprüchen 1 bis 7,
    - (b) 0,5 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen, anionischen und/oder kationischen Tensids,
    - (c) 0,5 bis 50 Gew.-% eines anorganischen Builders,
    - (d) 0 bis 10 Gew.-% eines organischen Cobuilders und
    - (e) 0 bis 60 Gew.-% anderer üblicher Inhaltsstoffe, wie Stellmittel, Enzyme, Parfum, Komplexbildner, Korrosionsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Farbübertragungsinhibitoren, weitere Vergrauungsinhibitoren, Soil-Release-Polyester, Faser- und Farbschutzadditive, Silicone, Farbstoffe, Bakterizide, Auflösungsverbesserer und/oder Sprengmittel,
- wobei die Summe der Komponenten (a) bis (e) 100 Gew.-% ergibt.
13. Flüssige Waschmittelformulierungen, enthaltend
  - (a) 0,05 bis 20 Gew.-% mindestens eines Copolymers gemäß den Ansprüchen 1 bis 7,

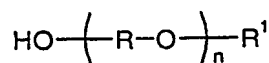
## 3

- (b) 0,5 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen, anionischen und/oder kationischen Tensids,
- (c) 0 bis 20 Gew.-% eines anorganischen Builders,
- (d) 0 bis 10 Gew.-% eines organischen Cobuilders,
- 5 (e) 0 bis 60 Gew.-% anderer üblicher Inhaltsstoffe, wie Soda, Enzyme, Parfum, Komplexbildner, Korrosionsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Farbübertragungsinhibitoren, weitere Vergrauungsinhibitoren, Soil-Release-Polyester, Faser- und Farbschutzadditive, Silicone, Farbstoffe, Bakterizide, organische Lösungsmittel, Löslichkeitsvermittler, Hydrotrope, Verdicker und/oder Alkanolamine und
- 10 (f) 0 bis 99,45 Gew.-% Wasser.

Partiell veresterte Copolymere von monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden, vinylaromatischen Verbindungen und weitere Heteroatome enthaltenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren

#### Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft Copolymere, die durch radikalische Polymerisation von
- (A) mindestens einem monoethylenisch ungesättigten C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäureanhydrid,
- (B) mindestens einer vinylaromatischen Verbindung aus der Gruppe Styrol und substituierte Styrole und
- 10 (C) mindestens einem monoethylenisch ungesättigten Monomeren, das mindestens ein Heteroatom enthält und von (A) verschieden ist,
- und partielle Veresterung der erhaltenen Copolymere mit
- (D) Alkoholalkoxylaten der Formel I



- 15 in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylreste, die für n > 1 gleich oder verschieden sein können;  
R<sup>1</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl;  
n 1 bis 200,

- 20 sowie gewünschtenfalls Hydrolyse der noch in den Copolymeren enthaltenen Anhydridgruppen zu Carboxylgruppen erhältlich sind.

Außerdem betrifft die Erfindung die Verwendung dieser Copolymere als Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere als vergrauungsinhibierender sowie waschkraftverstärkender Zusatz in Waschmitteln sowie feste und flüssige Waschmittel, die die Copolymere als Zusatz enthalten.

- 25 Beim Waschprozeß unterscheidet man zwischen Primär- und Sekundärwaschwirkung. Unter Primärwaschwirkung versteht man die eigentliche Schmutzentfernung vom textilen Waschgut. Unter Sekundärwaschwirkung wird die Verhinderung der Effekte verstanden, die durch Wiederablagerung des abgelösten Schmutzes aus der Waschflotte auf das Gewebe zustande kommen. Die Textilien vergrauen zunehmend von Wasch-
- 30 gang zu Waschgang, wobei dieser schleichende Vergrauungsprozeß kaum rückgängig

gemacht werden kann. Um Textilien aus Baumwolle vor Vergrauung zu schützen, werden dem Waschmittel häufig Natriumsalze der Carboxymethylcellulose (CMC) zugesetzt. Auch Polyacrylsäuren und Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymere wirken vergrauungsinhibierend. Die Wirkung der genannten Polymere ist jedoch bei tonhaltigem  
5 Schmutz nicht zufriedenstellend.

In den EP-A-945 473 und 945 501 werden Pfropfcopolymere von Styrol, Maleinsäureanhydrid und Polyethylenglykolen beschrieben, die als schmutzabweisender Zusatz in Reinigungsformulierungen bzw. Waschmitteln eingesetzt werden.

10 Aus der US-A-3 485 762 sind Waschmittelzusammensetzungen bekannt, die Ammoniumsalze eines teilweise mit einem nichtionischen Tensid veresterten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymers als Waschkraftverstärker enthalten.

Teilweise mit Polyethylenglykolen veresterte Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymere sind weiterhin auch aus der EP-A-306 449 bekannt, nach der sie als Zementverflüssiger verwendet werden können.

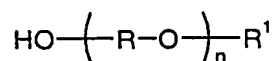
15 Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, polymere Waschmitteladditive zur Verfügung zu stellen, die sich durch insgesamt vorteilhafte Anwendungseigenschaften auszeichnen, vor allem verbesserte Primär- und Sekundärwaschwirkung aufweisen und sich leicht und stabil in feste und flüssige Waschmittelformulierungen einarbeiten lassen.

Demgemäß wurden Copolymere gefunden, die durch radikalische Polymerisation von

- 20 (A) mindestens einem monoethylenisch ungesättigten C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäureanhydrid,  
(B) mindestens einer vinylaromatischen Verbindung aus der Gruppe Styrol und substituierte Styrole und  
(C) mindestens einem monoethylenisch ungesättigten Monomeren, das mindestens ein Heteroatom enthält und von (A) verschieden ist,

25 und partielle Veresterung der erhaltenen Copolymere mit

(D) Alkoholalkoxylaten der Formel I



I

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylenreste, die für n > 1 gleich oder verschieden sein können;



R<sup>1</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl;  
n 1 bis 200,

sowie gewünschtenfalls Hydrolyse der noch in den Copolymeren enthaltenen Anhydridgruppen zu Carboxylgruppen erhältlich sind.

- 5 In der Regel weisen die erfindungsgemäßen Copolymere folgende Zusammensetzung auf : Die Molverhältnisse von (B) zu (A) sowie von (C) zu (A) liegen jeweils im Bereich von 0,1 : 1 bis 10 : 1, wobei das Molverhältnis von [(B) + (C)] zu (A) 20 : 1 bis 1 : 2 beträgt.

- 10 Dabei ist für das Molverhältnis von (B) zu (A) ein Bereich von 0,2 : 1 bis 5 : 1 bevorzugt und von 0,3 : 1 bis 3 : 1 besonders bevorzugt.

Das Molverhältnis von (C) zu (A) liegt vorzugsweise bei 0,1 : 1 bis 5 : 1, insbesondere bei 0,1 : 1 bis 3 : 1.

Das Molverhältnis von [(B) + (C)] zu (A) beträgt bevorzugt 10:1 bis 1 : 1 und besonders bevorzugt 6 : 1 bis 1 : 1.

- 15 Als Monomer (A) werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymere monoethylenisch ungesättigte Dicarbonsäureanhydride mit 4 bis 8 C-Atomen eingesetzt. Als Beispiele seien im einzelnen Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid und Methylenmalonsäureanhydrid genannt. Bevorzugt sind dabei Itaconsäureanhydrid und insbesondere Maleinsäureanhydrid.

- 20 Als vinylaromatische Monomere (B) kommen Styrol und substituierte Styrole, wie Alkylstyrole, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylstyrole, z.B. Methylstyrole und Ethylstyrole, Styrolsulfonsäuren und deren Salze und halogenierte Styrole, insbesondere Chlorstyrole, zum Einsatz, wobei unsubstituiertes Styrol ganz besonders bevorzugt ist.

- 25 Als Monomer (C) sind eine Reihe von monoethylenisch ungesättigten, mindestens ein Heteroatom aufweisenden Verbindungen geeignet. Die Heteroatome, z.B. Stickstoff- oder Sauerstoffatom, können dabei in die Kohlenstoffkette eingebaut sein oder in Form einer funktionellen Gruppe, z.B. einer Carboxyl-, Ester-, Amid- oder Cyanogruppe, vorliegen.

Als Beispiele für besonders geeignete Monomere (C) seien genannt:

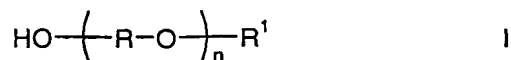
- 30 - monoethylenisch ungesättigte C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Carbonsäuren, wie Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure und insbesondere Acrylsäure und Methacrylsäure;

- 5 - C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylester von monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Carbonsäuren, insbesondere (Meth)Acrylsäureester, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, 2-Ethylhexyl-, Decyl-, Lauryl-, iso-Bornyl-, Cetyl-, Palmityl- und Stearyl(meth)acrylat, basische Ester dieser Carbonsäuren, insbesondere Dialkylaminoalkyl(meth)-acrylate, wie Dimethyl- und Diethylaminoethyl(meth)acrylat und Dimethyl- und Diethylaminopropyl(meth)acrylat, sowie deren Salze, und Ester mit Methylpolyalkylenglykolen, wie Methylpolyethylenglykol(meth)acrylate mit einem mittleren Molekulargewicht  $M_n$  von 200 bis 5000;
- 10 - (Meth)Acrylamide, wie (Meth)Acrylamid, N-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl)- und N,N-Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-(meth)acrylamide, wie N-Methyl-, N,N-Dimethyl-, N-Ethyl-, N-Propyl-, N-tert.-Butyl-, N-tert.-Octyl- und N-Undecyl(meth)acrylamid, deren Ethoxylierungsprodukte, wie Methylpolyethylenglykol(meth)acrylamide mit einem mittleren Molekulargewicht  $M_n$  von 200 bis 5000, und basische Amide dieser Carbonsäuren, insbesondere N,N-(Di-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alkyl)amino-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl(meth)acrylamide, wie Dimethyl- und Diethylaminoethyl(meth)acrylamid und Dimethyl- und Diethylaminopropyl(meth)-acrylamid;
- 15 - Vinylester von C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-, insbesondere C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>-Carbonsäuren, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat und Vinylaurat;
- 20 - Vinyl-C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-alkylether, insbesondere Vinyl-C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alkylether, wie Vinylmethylether, Vinylethylether, Vinyl-n-propylether, Vinyl-iso-propylether, Vinyl-n-butylether, Vinyl-iso-butylether, Vinyl-2-ethylhexylether und Vinyloctadecylether;
- 25 - N-Vinylamide und N-Vinyllactame, wie N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon und N-Vinylcaprolactam;
- 30 - Allylalkoholalkoxylate der Formel  $H-(O-R')_m-O-CH_2-CH=CH_2$  (R': lineares oder verzweigtes C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>-Alkylen, bevorzugt Ethylen oder Propylen; m: 1 bis 500, bevorzugt m: 2 bis 300);
- vinylsubstituierte Stickstoffheterocyclen, wie 1-Vinylimidazol, 2-Methyl-1-vinylimidazol, N-Vinyloxazolidon, N-Vinyltriazol, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin-N-oxid, N-Vinylimidazolin und N-Vinyl-2-methylimidazolin;
- Nitrile, wie Acrylnitril und Methacrylnitril.

Bevorzugte Monomere (C) sind Acrylsäure, Methacrylsäure, (Meth)Acrylsäureester und -amide, insbesondere Methylacrylat, Methylmethacrylat und Acrylamid, Vinylalkylether, insbesondere Vinyl-n-butylether und Vinyl-iso-butylether, N-Vinylamide, insbe-

sondere N-Vinylformamid und N-Vinylpyrrolidon, und vinylsubstituierte Stickstoffheterocyclen, insbesondere 1-Vinylimidazol und 4-Vinylpyridin.

Als Veresterungskomponente (D) werden Alkoholalkoxylate der Formel I



5 eingesetzt.

R bedeutet dabei lineares oder verzweigtes C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, vorzugsweise Ethylen, Propylen oder Butylen. Die Reste R können für n > 1 gleich oder verschieden sein. Verschiedene Reste R können blockweise oder statistisch angeordnet sein.

R<sup>1</sup> steht für lineares oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl.

10 n bedeutet schließlich 1 bis 200, bevorzugt 4 bis 100, besonders bevorzugt 4 bis 50.

Beispiele für besonders geeignete Komponenten (D) sind:

- einseitig mit Methylendgruppen verschlossene Polyethylenglykole der Formel I, in der n 1 bis 200, bevorzugt 4 bis 100 und besonders bevorzugt 4 bis 50 bedeutet;
- 15 - einseitig mit Methylendgruppen verschlossene Blockcopolymere aus Ethylenoxid, Propylen-oxid und/oder Butylenoxid mit einem mittleren Molekulargewicht M<sub>n</sub> von 300 bis 5000;
- einseitig mit Methylendgruppen verschlossene statistische Copolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid mit einem Molekulargewicht M<sub>n</sub> von 300 bis 5000;
- 20 - alkoxylierte C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkohole, insbesondere Fettalkoholalkoxylate, Oxoalkoholalkoxylate oder Guerbet-Alkoholalkoxylate, wobei die Alkoxylierung mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid durchgeführt werden kann, z.B.

C<sub>13</sub>C<sub>15</sub>-Oxoalkoholethoxylate mit 3 bis 30 Ethylenoxideinheiten,  
C<sub>13</sub>-Oxoalkoholethoxylate mit 3 bis 30 Ethylenoxideinheiten,  
25 C<sub>12</sub>C<sub>14</sub>-Fettalkoholethoxylate mit 3 bis 30 Ethylenoxideinheiten,  
C<sub>10</sub>-Oxoalkoholethoxylate mit 3 bis 30 Ethylenoxideinheiten,  
C<sub>10</sub>-Guerbetalkoholethoxylate mit 3 bis 30 Ethylenoxideinheiten,  
C<sub>9</sub>C<sub>11</sub>-Oxoalkoholalkoxylate mit 2 bis 20 Ethylenoxideinheiten, 2 bis 20 Propylenoxideinheiten und/oder 1 bis 5 Butylenoxideinheiten,

C<sub>13</sub>C<sub>15</sub>-Oxoalkoholalkoxylate mit 2 bis 20 Ethylenoxideinheiten, 2 bis 20 Propylenoxideinheiten und/oder 1 bis 5 Butylenoxideinheiten,  
C<sub>4</sub>C<sub>8</sub>-Alkoholethoxylate mit 2 bis 20 Ethylenoxideinheiten.

Die erfindungsgemäßen Copolymere sind partiell mit den Alkoholalkoxylaten I verestert. Im allgemeinen sind 5 bis 80%, bevorzugt 10 bis 65%, besonders bevorzugt 20 bis 50%, der enthaltenen Carboxylgruppen verestert.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Copolymere keine Anhydridgruppen, d.h. nicht veresterte Anhydridgruppen werden zu Carboxylgruppen hydrolysiert. Die Hydrolyse kann mit Wasser oder vor allem mit wäßrigen Basen erfolgen, wodurch die Carboxylgruppen in die entsprechenden Salze überführt werden.

Die K-Werte der erfindungsgemäßen Copolymere betragen üblicherweise 6 bis 200, insbesondere 10 bis 100 (gemessen nach H. Fikentscher bei 25°C in Wasser und einer Polymerkonzentration von 1 Gew.-%).

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymere kann durch Lösungspolymerisation, Fällungspolymerisation oder lösungsmittelfrei durch Massepolymerisation der Monomere (A), (B) und (C) und anschließender partieller Veresterung mit (D) sowie gewünschtenfalls Hydrolyse erfolgen.

Als Lösungsmittel kommen dabei polare, gegenüber den Säureanhydriden (A) inerte Lösungsmittel in Betracht, z.B. Aceton, Tetrahydrofuran oder Dioxan. Als Fällungsmittel eignen sich beispielsweise Toluol, Xylol oder aliphatische Kohlenwasserstoffe.

Die Polymerisation erfolgt in der Regel bei Temperaturen von 40 bis 200°C, vorzugsweise 60 bis 150°C, innerhalb von 0,5 bis 12 h, bevorzugt 1 bis 8 h und besonders bevorzugt 1 bis 5 h.

Die Polymerisation wird bei allen Verfahren mit Hilfe von Polymerisationsinitiatoren ausgelöst. Als Polymerisationsinitiatoren kommen dabei sämtliche in Radikale zerfallende Verbindungen in Betracht, z.B. Peroxide, Hydroperoxide, Redoxinitiatoren und Azoverbindungen, wie Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, tert.-Butylpermaleinat, tert.-Butylperisobutytrat, Benzoylperoxid, Diacetylperoxid, Succinylperoxid, p-Chlorbenzoylperoxid, Dicyclohexylperoxididcarbonat, 2,2'-Azobis(isobutyronitril), 2,2'-Azobis(2-methylpropion-amidin)dihydrochlorid und 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril). Im allgemeinen werden diese Initiatoren in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomere (A), (B) und (C), eingesetzt.

Die Veresterung der Copolymere mit dem Alkoholalkoxylat (D) wird in inerten Lösungs- oder Quellungsmitteln, wie Aceton, Methylketon, Tetrahydrofuran, Toluol, Xylol oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen, durchgeführt oder in Masse. Die Menge an (D) wird dabei so gewählt, daß nur eine partielle Veresterung der Copolymere eintritt. Die Veresterung kann durch Zusatz von Katalysatoren, insbesondere sauren Katalysatoren, wie Schwefelsäure, Methansulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure, Salzsäure oder sauren Ionenaustauschern, beschleunigt werden. Nach der Veresterung werden die Lösungsmittel - sofern sie verwendet werden - aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Bei Bedarf werden die erhaltenen partiell veresterten Copolymere in Wasser unter Zusatz von Basen gelöst. Hierbei werden noch vorhandene Anhydridgruppen hydrolysiert und in Carboxylatgruppen überführt. Geeignete Basen sind beispielsweise Natronlauge, Kalilauge, Ammoniak, Amine und Alkanolamine. Der pH-Wert der so erhaltenen Copolymer-Lösungen beträgt im allgemeinen 3 bis 10 und vorzugsweise 5 bis 8.

Besonders vorteilhaft wird das Alkoholalkoxylat (D) selbst als Lösungs- oder Verdünnungsmittel für die Copolymerisation von (A), (B) und (C) verwendet. Nach erfolgter Copolymerisation kann die Umsetzung mit (D) durch Temperaturerhöhung und/oder Zugabe von Katalysatoren gestartet bzw. vervollständigt werden. Die beim Einsatz anderer Lösungsmittel erforderliche Lösungsmittelabtrennung, z.B. durch Abdestillieren, entfällt hierbei. Bei dieser Vorgehensweise können auch zu einem geringen Anteil Pfropfprodukte der Reaktionspartner entstehen.

Es ist auch möglich, die Anhydridgruppen enthaltenden Copolymere zunächst zu hydrolysieren, so daß sämtliche Anhydridgruppen als Carboxylgruppen vorliegen, und dann die Veresterung mit (D) nach bekannten Methoden durchzuführen. Bevorzugt wird jedoch die oben beschriebene Arbeitsweise.

Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Copolymere auch dadurch erhältlich, daß man (A) und (D) zunächst zu monoethylenisch ungesättigten Mono- oder Diestern umsetzt und diese dann mit (B) und (C) copolymerisiert, wobei man die Reaktion so führt, daß 5 bis 80% der im erfindungsgemäßen Copolymer enthaltenen Carboxylgruppen verestert vorliegen.

Die erfindungsgemäßen Copolymere eignen sich vorteilhaft als Zusatz für Reinigungsmittel, insbesondere Reinigungsmittel für harte Oberflächen, wie Geschirrspül- und Haushaltsreiniger, und Waschmittel.

Die erfindungsgemäßen Copolymere zeichnen sich dabei insbesondere durch folgende vorteilhafte Anwendungseigenschaften aus, die sie für den Einsatz in Waschmitteln besonders geeignet machen: Sie dispergieren Schmutzpartikel hervorragend und ver-

hindern so während des Waschens eine Wiederablagerung des Schmutzes auf dem Gewebe. Sie beugen damit einer Vergrauung der Textilien vor. Außerdem verbessern sie die Primärwaschkraft sowohl von flüssigen als auch von festen Waschmitteln. Dies gilt besonders für partikuläre Anschmutzungen, aber auch hydrophobe, öl- und fetthaltige Gewebeanschmutzungen werden leichter entfernt. Zudem lassen sie sich problemlos in feste und flüssige Waschmittelformulierungen einarbeiten. Dabei ist hervorzuheben, daß Stabilität und Homogenität der Flüssigwaschmittel durch die erfindungsgemäßen Copolymere nicht beeinträchtigt werden. Unerwünschte Phasenbildungen und Ausfällungen werden auch bei längerer Lagerung nicht beobachtet.

- 10 Gegenstand der Erfindung sind demgemäß auch Waschmittelformulierungen, die die erfindungsgemäßen Copolymere als Zusatz enthalten. Die erfindungsgemäßen Copolymere können dabei in Form der freien Säuren oder in partiell oder vollständig neutralisierter Form eingesetzt werden.

15 Erfindungsgemäße feste Waschmittelformulierungen enthalten insbesondere folgende Komponenten:

- a) 0,05 bis 20 Gew.-% mindestens eines erfindungsgemäßen Copolymers,
  - (b) 0,5 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen, anionischen und/oder kationischen Tensids,
  - (c) 0,5 bis 50 Gew.-% eines anorganischen Builders,
  - 20 (d) 0 bis 10 Gew.-% eines organischen Cobuilders und
  - (e) 0 bis 60 Gew.-% anderer üblicher Inhaltsstoffe, wie Stellmittel, Enzyme, Parfum, Komplexbildner, Korrosionsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Farbübertragungsinhibitoren, weitere Vergrauungsinhibitoren, Soil-Release-Polyester, Faser- und Farbschutzadditive, Silicone, Farbstoffe, Bakterizide, Auflösungsverbesserer und/oder Sprengmittel,
- 25

wobei die Summe der Komponenten (a) bis (e) 100 Gew.-% ergibt.

Die erfindungsgemäßen festen Waschmittelformulierungen können in Pulver-, Granulat-, Extrudat- oder Tablettenform vorliegen.

30 Erfindungsgemäße flüssige Waschmittelformulierungen haben vorzugsweise folgende Zusammensetzung:

- (a) 0,05 bis 20 Gew.-% mindestens eines erfindungsgemäßen Copolymers,

- (b) 0,5 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen, anionischen und/oder kationischen Tensids,
- (c) 0 bis 20 Gew.-% eines anorganischen Builders,
- (d) 0 bis 10 Gew.-% eines organischen Cobuilders,
- 5 (e) 0 bis 60 Gew.-% anderer üblicher Inhaltsstoffe, wie Soda, Enzyme, Parfum, Komplexbildner, Korrosionsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Farbübertragungsinhibitoren, weitere Vergrauungsinhibitoren, Soil-Release-Polyester, Faser- und Farbschutzadditive, Silicone, Farbstoffe, Bakterizide, organische Lösungsmittel, Löslichkeitsvermittler, Hydrotrope, Verdicker
- 10 und/oder Alkanolamine und
- (f) 0 bis 99,45 Gew.-% Wasser.

Als nichtionische Tenside (b) eignen sich dabei vor allem:

- 15 - Alkoxylierte  $C_8$ - $C_{22}$ -Alkohole, wie Fettalkoholalkoxylate, Oxoalkoholalkoxylate und Guerbet-alkoholethoxylate: Die Alkoxylierung kann mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid erfolgen. Es können Blockcopolymerisate oder statistische Copolymere vorliegen. Pro mol Alkohol enthalten sie üblicherweise 2 bis 50 mol, vorzugsweise 3 bis 20 mol, mindestens eines Alkylenoxids. Bevorzugtes Alkylenoxid ist Ethylenoxid. Die Alkohole haben vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatome.
- 20 - Alkylphenolalkoxylate, insbesondere Alkylphenolethoxylate, die  $C_6$ - $C_{14}$ -Alkylketten und 5 bis 30 mol Alkylenoxid/mol enthalten.
- Alkylpolyglucoside, die  $C_8$ - $C_{22}$ -, vorzugsweise  $C_{10}$ - $C_{18}$ -Alkylketten und in der Regel 1 bis 20, vorzugsweise 1,1 bis 5, Glucosideinheiten enthalten.
- N-Alkylglucamide, Fettsäureamidalkoxylate, Fettsäurealkanolamidalkoxylate sowie Blockcopolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid.
- 25 Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise:
- Sulfate von (Fett)alkoholen mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18, Kohlenstoffatomen, insbesondere  $C_9$ - $C_{11}$ -Alkoholsulfate,  $C_{12}$ - $C_{14}$ -Alkoholsulfate,  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Alkoholsulfate, Laurylsulfat, Cetylsulfat, Myristylsulfat, Palmitylsulfat, Stearylsulfat und Talgfettalkoholsulfat.
- 30 - Sulfatierte alkoxylierte  $C_8$ - $C_{22}$ -Alkohole (Alkylethersulfate): Verbindungen dieser Art werden beispielsweise dadurch hergestellt, daß man zunächst einen  $C_8$ - $C_{22}$ -, vor-

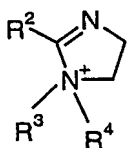
zugsweise einen C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohol, z.B. einen Fettalkohol, alkoxyliert und das Alkoxylierungsprodukt anschließend sulfatiert. Für die Alkoxylierung verwendet man vorzugsweise Ethylenoxid.

- 5
- Lineare C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylbenzolsulfonate (LAS), vorzugsweise lineare C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub>-Alkylbenzolsulfonate und -Alkyltoluolsulfonate.
  - Alkansulfonate, insbesondere C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>, vorzugsweise C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Alkansulfonate.
  - Seifen, wie die Na- und K-Salze von C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-Carbonsäuren.

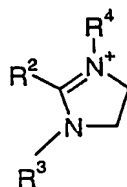
10 Die anionischen Tenside werden dem Waschmittel vorzugsweise in Form von Salzen zugegeben. Geeignete Kationen sind dabei z.B. Alkalimetallionen, wie Natrium, Kalium und Lithium, und Ammoniumsalze, wie Hydroxyethylammonium-, Di(hydroxyethyl)-ammonium- und Tri(hydroxyethyl)ammoniumsalze.

Als besonders geeignete kationische Tenside seien genannt:

- 15
- C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub>-Alkylamine;
  - N,N-Dimethyl-N-(hydroxy-C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub>-alkyl)ammoniumsalze;
  - mit Alkylierungsmitteln quaternisierte Mono- und Di-(C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub>-alkyl)dimethylammoniumverbindungen;
  - Esterquats, insbesondere quaternäre veresterte Mono-, Di- und Trialkanolamine, die mit C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Carbonsäuren verestert sind;
  - Imidazolinquats, insbesondere 1-Alkylimidazoliniumsalze der Formeln II oder III



II



III

in denen die Variablen folgende Bedeutung haben:

R<sup>2</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>25</sub>-Alkenyl;

R<sup>3</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl;

R<sup>4</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl oder ein Rest R<sup>2</sup>-(CO)-X-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>- (X:-O- oder -NH-;



p: 2 oder 3),

wobei mindestens ein Rest  $R^2$   $C_7$ - $C_{22}$ -Alkyl ist.

Als anorganische Builder eignen sich insbesondere:

- 5 - Kristalline und amorphe Alumosilikate mit ionenaustauschenden Eigenschaften, wie vor allem Zeolithe: Verschiedene Typen von Zeolithen sind geeignet, insbesondere die Zeolithe A, X, B, P, MAP und HS in ihrer Na-Form oder in Formen, in denen Na teilweise gegen andere Kationen wie Li, K, Ca, Mg oder Ammonium ausgetauscht ist.
- 10 - Kristalline Silikate, wie insbesondere Disilikate und Schichtsilikate, z.B.  $\delta$ - und  $\beta$ - $Na_2Si_2O_5$ . Die Silikate können in Form ihrer Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden, bevorzugt sind die Na-, Li- und Mg-Silikate.
- Amorphe Silikate, wie Natriummetasilikat und amorphes Disilikat.
- Carbonate und Hydrogencarbonate: Diese können in Form ihrer Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden. Bevorzugt sind Na-, Li- und  
15 Mg-Carbonate und -Hydrogencarbonate, insbesondere Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat.
- Polyphosphate, wie Pentanatriumtriphosphat.

Als organische Cobuilder eignen sich vor allem:

- 20 - Niedermolekulare Carbonsäuren, wie Citronensäure, hydrophob modifizierte Citronensäure, z. B. Agaricinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Gluconsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure, Imidodibernsteinsäure, Oxyddibernsteinsäure, Propantricarbonsäure, Butantetracarbonsäure, Cyclopentantetracarbonsäure, Alkyl- und Alkenylbernsteinsäuren und Aminopolycarbonsäuren, z.B. Nitrilotriessigsäure,  $\beta$ -Alanindiessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Serindiessigsäure, Isoserindiessigsäure, N-(2-Hydroxyethyl)iminodiessigsäure, Ethylendiamindibernsteinsäure und  
25 Methyl- und Ethylglycindiessigsäure.
- Oligomere und polymere Carbonsäuren, wie Homopolymere von Acrylsäure und Asparaginsäure, Oligomaleinsäuren, Copolymere der Maleinsäure mit Acrylsäure, Methacrylsäure oder  $C_2$ - $C_{22}$ -Olefinen, z.B. Isobuten oder langkettigen  $\alpha$ -Olefinen,  
30 Vinyl- $C_1$ - $C_8$ -alkylether, Vinylacetat, Vinylpropionat, (Meth)Acrylsäureester von  $C_1$ - $C_8$ -Alkoholen und Styrol. Bevorzugt sind die Homopolymere der Acrylsäure und

Copolymere von Acrylsäure mit Maleinsäure. Die oligomeren und polymeren Carbonsäuren werden in Säureform oder als Natriumsalz eingesetzt.

- 5 Geeignete Bleichmittel sind beispielsweise Addukte von Wasserstoffperoxid an anorganische Salze, wie Natriumperborat-Monohydrat, Natriumperborat-Tetrahydrat und Natriumcarbonat-Perhydrat, und Percarbonsäuren, wie Phthalimidopercapronsäure.

Als Bleichaktivatoren eignen sich z.B. N,N,N',N'-Tetraacetylenylendiamin (TAED), Natrium-p-nonanoyloxybenzolsulfonat und N-Methylmorpholiniumacetonitrilmethylsulfat.

- 10 Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte Enzyme sind Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen, Oxidasen und Peroxidasen.

Geeignete Farbübertragungsinhibitoren sind beispielsweise Homo-, Co- und Pfropfpolymeren von 1-Vinylpyrrolidon, 1-Vinylimidazol oder 4-Vinylpyridin-N-oxid. Auch mit Chloressigsäure umgesetzte Homo- und Copolymeren des 4-Vinylpyridins eignen sich als Farbübertragungsinhibitoren.

- 15 Waschmittelinhaltsstoffe sind im übrigen allgemein bekannt. Detaillierte Beschreibungen sind z. B. in den WO-A-99/06524 und 99/04313; in Liquid Detergents, Editor: Kuo-Yann Lai, Surfactant Sci. Ser., Vol. 67, Marcel Dekker, New York, 1997, p. 272-304, zu finden.

#### Beispiele

20. f. Herstellung von erfindungsgemäßen Copolymeren

#### Copolymere 1 bis 9

- 25 108 g (1,10 mol) Maleinsäureanhydrid (A1) wurden in  $x_1$  g ( $x_2$  mol) des Alkoholalkoxylats (D) gelöst und unter Stickstoff und Rühren auf 90°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden in 2 h 6 g tert.-Butylperoctoat, gelöst in einer geringen Teilmenge des Alkoholalkoxylats (D), und eine Lösung von  $y_1$  g ( $y_2$  mol) des Monomeren (C) in  $z_1$  g ( $z_2$  mol) Styrol langsam zugetropft.

Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde anschließend 4 h bei 150°C gerührt. Das entstandene Öl wurde in 500 g Wasser aufgenommen, und die Lösung wurde mit Natronlauge auf pH 6-7 eingestellt.

- 30 Es wurden 30 bis 45 gew.-%ige dünnviskose Polymerlösungen erhalten. Die K-Werte der hergestellten Copolymeren wurden nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band

## 13

13, 58-64 und 761-774 (1932) in wässriger Lösung bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 1 Gew.-% bestimmt.

Weitere Einzelheiten zu diesen Versuchen sowie deren Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

5 Als Alkoholalkoxylate (D) wurden eingesetzt:

D1: Methylpolyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht  $M_n$  von 500

D2: Methylpolyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht  $M_n$  von 1000

D3: Ethoxylierter  $C_{13}C_{15}$ -Oxoalkohol (7 mol EO/mol)

Tabelle 1

Copolymer	$x_1$ g ( $x_2$ mol)	D	$y_1$ g ( $y_2$ mol)	Monomer C	$z_1$ g ( $z_2$ mol)	K-Wert
1	550 (1,10)	D1	12 (0,14)	Acrylsäure	100 (0,96)	36
2	550 (1,10)	D1	11 (0,11)	n-Butylvinylether	102 (1,00)	13
3	550 (1,10)	D1	50 (0,12)	Allylalkoholethoxylat (10 mol EO/mol)	102 (1,00)	20
4	550 (1,10)	D1	28 (0,28)	Methylmethacrylat	86 (0,84)	25
5	550 (1,10)	D1	12 (0,11)	N-Vinylpyrrolidon	102 (1,00)	43
6	550 (0,55)	D2	16 (0,22)	Acrylsäure	92 (0,90)	51
7	560 (1,10)	D3	16 (0,22)	Acrylsäure	92 (0,90)	48
8	550 (1,10)	D1	79 (1,10)	Acrylsäure	115 (1,12)	51
9	1100 (1,10)	D2	159 (2,20)	Acrylsäure	229 (2,20)	43

10

Copolymere 10 bis 14

a) Herstellung der Vorprodukte

a1) Vorprodukt VP1 für Copolymere 10 bis 12:

15 194 g (2,11 mol) Maleinsäureanhydrid (A1) und 20 g Polyethylvinylether (K-Wert 50, 1 gew.-%ig in Cyclohexan bei 25°C nach H. Fikentscher) wurden in 900 g Xylol gelöst und unter Stickstoff und Rühren auf 140°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden in 4 h parallel ein Gemisch aus 220 g (2,16 mol) Styrol und 158 g (2,20 mol) Acrylsäure sowie eine Lösung von 4 g Di-tert.-Butylperoxid in 36 g Xylol zugegeben.

20 Nach einstündigem Nachrühren bei 140°C und Abkühlen auf 50°C wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

## 14

Der K-Wert des in Form eines weißen Pulvers vorliegenden Polymers betrug 15,9 (1 gew.-%ig in Cyclohexanon bei 25°C).

a2) Vorprodukt VP2 für Copolymere 13 und 14:

228 g (2,32 mol) Maleinsäureanhydrid (A1) und 20 g Polyethylvinylether (K-Wert 50, 1 gew.-%ig in Cyclohexanon bei 25°C nach H. Fikentscher) wurden in 1100 g Xylol gelöst und unter Stickstoff und Rühren auf 140°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden in 4 h parallel ein Gemisch aus 230 g (2,25 mol) Styrol und 1300 g (18,06 mol) Acrylsäure sowie eine Lösung von 12 g Di-tert.-Butylperoxid in 140 g Xylol zugegeben.

Nach einstündigem Nachrühren bei 140°C und Abkühlen auf 50°C wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Der K-Wert des in Form eines weißen Pulvers vorliegenden Polymers betrug 24,2 (1 gew.-%ig in Cyclohexanon bei 25°C).

b) Umsetzung der Vorprodukte zu den Copolymeren

Zur Herstellung der Copolymere 10 bis 14 wurden jeweils ein Gemisch aus den Vorprodukten VP1 bzw. VP2 und x mol des Alkoholalkoxylats (D) pro mol Maleinsäureanhydrid unter Stickstoff und Rühren auf 170°C erhitzt.

Nach vierstündigem Rühren bei 170°C und Abkühlen auf 50°C wurde das erhaltene Öl mit Natronlauge dispergiert. Das Molverhältnis Natronlauge zu (Maleinsäureanhydrid + Acrylsäure) betrug 0,6 : 1,0, so daß 30 bis 40 gew.-%ige Dispersionen der Copolymere mit einem pH-Wert von 6 bis 7 erhalten wurden.

Weitere Einzelheiten zu diesen Versuchen sowie deren Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Als Alkoholalkoxylate (D) wurden eingesetzt:

- D2: Methylpolyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht  $M_n$  von 1000
- D3: Ethoxylierter  $C_{13}C_{15}$ -Oxoalkohol (7 mol EO/mol)
- D4: Statistisches Butylpolyalkylenglykol-Mischpolymerisat (EO : PO im Gewichtsverhältnis 1 : 1) mit einem mittleren Molekulargewicht  $M_n$  von 1000
- D5:  $C_{13}C_{15}$ -Oxoalkohol (5 mol PO/mol, 5 mol EO/mol)
- D6:  $C_{13}C_{15}$ -Oxoalkohol (12 mol EO/mol, 3 mol PO/mol)

Tabelle 2

Copolymer	Vorprodukt	x mol/mol MSA	Alkoholalkoxylat	K-Wert
10	VP1	0,75	D4	32
11	VP1	0,75	D5	35
12	VP1	1,0	D3	29
13	VP2	1,0	D2	43
14	VP2	1,0	D6	36

## II. Anwendung von erfindungsgemäßen Copolymeren in Waschmitteln

Primär- und Sekundärwaschwirkung der erfindungsgemäßen Copolymere wurde bestimmt.

Für die Waschversuche wurden drei feste Waschmittelformulierungen (WM 1 bis 3) und 2 flüssige Waschmittelformulierungen (WM 4 und 5) verwendet, deren Zusammensetzung in Tabelle 3 wiedergegeben ist. Die Waschbedingungen sind in Tabelle 4 aufgeführt.

10 Tabelle 3

	WM 1	WM 2	WM 3	WM 4	WM 5
Inhaltsstoffe	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]
lineares Alkylbenzolsulfonat	5,0	0,8	7,0		
C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -Alkylsulfat		12,0		26,7	6,1
C <sub>12</sub> -Fettalkoholsulfat x 2 EO				7,1	
C <sub>13</sub> C <sub>15</sub> -Oxoalkohol x 7 EO	5,0	4,7	7,0		
C <sub>12</sub> C <sub>14</sub> -Fettalkohol x 7 EO				6,0	26,0
Seife	1,4	0,4	0,8		
Kokosfettsäure				5,0	14,3
Kaliumhydroxid				1,4	5,4
Natriumcitrat x 2 H <sub>2</sub> O		5,0	10,0	2,1	4,1
Zeolith A	30,0	15,0			
Schichtsilikat SKS 6		14,0			
Natriumcarbonat	12,0		20,0		1,4
Natriumhydrogencarbonat		9,0			
Natriummetasilikat x 5 H <sub>2</sub> O	3,6				
Natriumdisilikat			5,0		
Dinatriumtetraborat				2,2	

Natriumperboratmonohydrat	20,0				
Natriumpercarbonat		18,0	15,0		
Tetraacetylenhydriamin	6,0	4,5	4,0		
Methylpropylglykol				10	
Ethanol					2
Natriumsulfat	7,0	3,2	25,0		
Magnesiumsilikat		0,8			
Wasser	auf 100	auf 100	auf 100	auf 100	auf 100

Tabelle 4

Waschbedingungen	
Gerät	Launder-o-meter der Fa. Atlas, Chicago, USA
Waschflotte	250 ml
Waschdauer	30 min bei 40°C
Waschmitteldosierung	4,5 g/l
Wasserhärte	3 mmol/l Ca : Mg : HCO <sub>3</sub> 4 : 1 : 8
Flottenverhältnis	1 : 12,5
Waschcyclen	1
Copolymerzugabe	2,5 Gew.-%, bezogen auf das jeweilige WM
Prüfgewebe	5,0 g Baumwollgewebe 221 (gebleicht, Flächengewicht 132 g/m <sup>2</sup> ) 5,0 g Mischgewebe 768 (65:35 PES:BW, gebleicht, Flächengewicht 155 g/m <sup>2</sup> )
Schmutzgewebe	10 g Baumwollgewebe 290 (Körperware, gebleicht, Flächengewicht 193 g/m <sup>2</sup> ), angeschmutzt mit einer 1:1:1-Mischung aus 3 Tonsorten (Na/Al-Silikatanteil des Schmutzgewebes 4,53 Gew.-%)
Tonsorten	Niederahrer rotbrennender Ton 178/RI Hessischer braunbrennender Manganton 262 Gelbbrennender Ton 158/G alle Fa. Jäger KG, Hilgert, Deutschland

5 Zur Ermittlung der Primärwaschwirkung wurde der Weißgrad des Schmutzgewebes vor und nach dem Waschen mit einem Photometer der Fa. Datacolor (Elrepho® 2000) anhand der Remission (%) gemessen. Das Primärwaschvermögen ist umso besser, je höher der Remissionswert ist.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5

Waschmittel	Zusatz Copolymer (2,5 Gew.-%)	BW 290
		Remission in %
ungewaschen		16,3
WM 1	ohne	21,9
WM 1	Copolymer 4	24,4
WM 1	Copolymer 7	23,8
WM 1	Copolymer 12	25,0
WM 2	ohne	22,0
WM 2	Copolymer 2	24,0
WM 2	Copolymer 5	24,9
WM 4	ohne	21,2
WM 4	Copolymer 1	23,0
WM 4	Copolymer 4	23,5
WM 4	Copolymer 7	22,9
WM 5	ohne	21,3
WM 5	Copolymer 2	22,8
WM 5	Copolymer 4	23,3
WM 5	Copolymer 14	23,9

- 5 Zur Ermittlung der Sekundärwaschwirkung wurde die Vergrauung der weißen Prüfge-  
webe durch Weißgradbestimmung vor und nach der Wäsche mit einem Photometer  
der Fa. Datacolor (Elrepho® 2000) anhand der Remission (%) gemessen. Je höher der  
Abfall im Weißgrad ist, desto stärker ist die Vergrauung des Gewebes und umgekehrt.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6

Waschmittel	Zusatz Copolymer (2,5 Gew.-%)	BW 221	MG 768
		Remission in %	Remission in %
ungewaschen		83,2	84,9
WM 1	ohne	55,2	55,4
WM 1	Copolymer 1	59,9	60,5
WM 1	Copolymer 4	61,0	61,9
WM 1	Copolymer 5	60,9	61,1
WM 1	Copolymer 6	59,2	61,0
WM 1	Copolymer 8	63,1	61,8
WM 1	Copolymer 9	62,4	61,2
WM 1	Copolymer 12	60,8	61,2
WM 2	ohne	54,3	55,5
WM 2	Copolymer 1	60,5	60,6
WM 2	Copolymer 2	60,1	59,7
WM 2	Copolymer 3	59,6	61,1
WM 2	Copolymer 10	60,7	60,2
WM 2	Copolymer 11	59,3	58,5
WM 3	ohne	51,4	52,1
WM 3	Copolymer 1	55,5	54,2
WM 3	Copolymer 8	57,5	58,1
WM 3	Copolymer 13	56,9	56,5
WM 4	ohne	48,4	54,8
WM 4	Copolymer 1	59,5	60,6
WM 4	Copolymer 4	56,6	59,3
WM 4	Copolymer 5	58,0	60,1
WM 4	Copolymer 6	60,3	58,9
WM 4	Copolymer 8	57,4	57,4
WM 4	Copolymer 9	58,4	56,9
WM 5	ohne	53,4	46,7
WM 5	Copolymer 2	59,5	54,9



Waschmittel	Zusatz Copolymer (2,5 Gew.-%)	BW 221	MG 768
		Remission in %	Remission in %
WM 5	Copolymer 4	59,2	58,0
WM 5	Copolymer 5	29,3	55,3

Zur Beurteilung der Stabilität der Copolymere in unterschiedlichen Flüssigwaschmittel-formulierungen wurde jeweils 1 Gew.-% Copolymer in das Flüssigwaschmittel einfor-muliert und eine visuelle Beurteilung hinsichtlich Phasenseparation, Trübung,  
5 Inkompatibilitäten, usw. vorgenommen.

Die Stabilitätstests wurden mit den flüssigen Waschmittelformulierungen WM 4 und 5 durchgeführt.

In Tabelle 7 sind die visuellen Beurteilungen nach 4 Wochen Lagerung bei 40°C zu-sammengestellt.

10 Tabelle 7

Copolymer	WM 4	WM 5
ohne	klar	klar
Copolymer 2	klar	klar
Copolymer 3	klar	klar
Copolymer 4	Schlieren	klar
Copolymer 5	klar	klar
Copolymer 8	klar	klar
Copolymer 9	klar	klar
Copolymer 13	klar	klar

Partiell veresterte Copolymere von monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden, vinylaromatischen Verbindungen und weitere Heteroatome enthaltenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren

#### Zusammenfassung

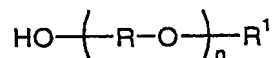
5 Copolymere, erhältlich durch radikalische Polymerisation von

- (A) mindestens einem monoethylenisch ungesättigten C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäureanhydrid,
- (B) mindestens einer vinylaromatischen Verbindung aus der Gruppe Styrol und substituierte Styrole und
- (C) mindestens einem monoethylenisch ungesättigten Monomeren, das mindestens ein Heteroatom enthält und von (A) verschieden ist,

10

und partielle Veresterung der erhaltenen Copolymere mit

- (D) Alkoholalkoxylaten der Formel I



I

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 15 R C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylenreste, die für n > 1 gleich oder verschieden sein können;
- R<sup>1</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl;
- n 1 bis 200,

sowie gewünschtenfalls Hydrolyse der noch in den Copolymeren enthaltenen Anhydridgruppen zu Carboxylgruppen,

20 sowie Verwendung der Copolymere als Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**